

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-283386

⑬ Int. Cl. 4

C 23 C 22/60  
22/67

識別記号

序内整理番号

8520-4K  
8520-4K

⑭ 公開 平成1年(1989)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全5頁)

⑮ 発明の名称 金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法

⑯ 特 願 平1-24094

⑰ 出 願 平1(1989)2月3日

優先権主張 ⑯ 1988年2月8日 ⑯ イギリス(GB) ⑯ 8802788

⑯ 発 明 者 ジョージ レオナード イギリス国、バークシャー、ウインザー、ワード ロイヤル、アスロン スクエア 29  
ヒギンズ

⑰ 出 願 人 ブレント ケミカルス イギリス国、エスエルオー 9 ジエイジエイ バツキンガムシャー、アイバー、リッジウェイ (番地なし)  
インターナショナル  
ビーエルシー

⑯ 代 理 人 弁理士 村井 阜雄

明細書

1. 発明の名称

金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ性水溶液中に、亜鉛及び/またはアルミニウムに皮膜を形成するに適した濃度の6価クロムと、3価クロムと、少なくとも20 ppmの3価クロムを溶液中に溶解保持するに充分な錯化剤を少なくとも1種類以上含有することを特徴とする金属表面処理組成物。

2. 溶液のpHが1.2以上であり、6価クロムの濃度が少なくとも8 ppmであることを特徴とする請求項1記載の金属表面処理組成物。

3. 6価クロムの濃度が1.5 ppmないし60 ppmである請求項1から2までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

4. 溶液中に溶解保持された3価クロムの濃度が30 ppmないし700 ppmである請求項1又は2記載の金属表面処理組成物。

5. 溶液中に溶解保持された3価クロムの濃度が1.0ないし4.0 ppmである請求項4記載の金属表面処理組成物。

6. pHが少なくとも1.2である請求項1から5までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

7. 1.0ないし8.0 g/lの苛性ソーダによってアルカリ性にされた請求項1から6までのいずれか1項記載の金属表面処理組成物。

8. 錯化剤が水酸基とカルボキシル基を含む有機化合物であり、その含有量が0.2ないし1.0 g/lである請求項5記載の金属表面処理組成物。

9. 前記有機化合物が、クエン酸、ヘアトニ酸およびグルコン酸から選択される請求項8記載の金属表面処理組成物。

10. 錯化剤が0.5ないし1.0 g/lのアミンカルボン酸を含有する請求項8または9記載の金属表面処理組成物。

11. アミンカルボン酸がニトリロ三酢酸及び

## 特開平1-283386(2)

エチレンジアミン四酢酸から選択される請求項1  
0記載の金属表面処理組成物。

1.2. 請求項1から1.1までのいずれか1項記載の水溶液と亜鉛、アルミニウムもしくはこれらの1種以上の、合金表面に保護皮膜を形成することを特徴とする保護皮膜形成方法。

1.3. 表面が亜鉛アルミニウム合金表面を含む請求項1.2記載の保護皮膜形成方法。

1.4. 亜鉛表面及び亜鉛アルミニウム合金表面に保護皮膜を形成する請求項1.3記載の保護皮膜形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は亜鉛表面と例えば亜鉛アルミニウム合金のようなアルミニウム含有表面を同一処理ラインで処理するのに適した金属表面処理組成物および保護皮膜形成方法に関するものである。

## (従来の技術)

3種クロムイオンを含有するアルカリ性クロメート溶液でアルミニウム及び通常のアルミニウ

ム合金に化成皮膜を形成することは公知である。すなわち、英國特許第441,088号に記載された方法には、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウムとリン酸一水素ナトリウムもしくは炭酸クロムなどの第3成分とを含有する水性組成物を金属と接触させることが記載されている。この方法は工業的操業では、炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、及び酸化クロムを含有する高温の水溶液中に長時間浸漬する方法で実施されている。6価クロムの典型的な濃度は約13g/l Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であるが、溶液を酸化クロムで飽和したとしても溶液のpHが高いと3価クロムの溶解度は極めて低いので、溶存3価クロムの濃度は極めて低く、1ppmのオーダーである。この方法では、アルミニウムと3価クロム酸化物からなると思われる比較的厚い皮膜が形成される。

## (発明が解決しようとする課題)

上記方法の欠点は多い。皮膜の外観が、例えばまだらな縞及び/又は茶であり、一定しない。処理には、典型的には、90ないし100°Cで5

- 3 -

分間の浸漬が必要であり、また溶液中の6価クロムの濃度が高いために、コストが嵩む排水処理が必要になる。これらの欠点のために上記方法のアルミニウムへの適用性は厳しく制限され、また亜鉛表面への適用は実質的でない。

英國特許第899599号においては、6価クロムおよび3価クロムを含有する高酸性(pH 0.2ないし2.8)の溶液による処理によって亜鉛及び通常の亜鉛合金に実質的に無色の皮膜を形成する提案がなされている。典型的6価クロム濃度は三酸化クロムで10g/lである。この方法では溶液の酸性が高いために、溶液の腐食性が非常に高く、プラント材料の選択が制約される。酸性溶液はフッ化物を含有していないければアルミニウムに対して有効ではないので、上記方法をアルミニウム処理に満足に使用することができます。一方、酸フッ化物の使用は亜鉛に対して実操業上不満足である。

亜鉛および通常の亜鉛合金をアルカリ性条件で処理する方法が英國特許第1042108号に

- 4 -

記載されている。この方法では、pHが1.1以上で、周期率表の1族以外の金属を含有し、そしてクロメートを含有しないアルカリ性水溶液と亜鉛表面を接触させている。多くの実施例には鉄、コバルトまたはマグネシウムなどの金属の使用例が示されているが、3価クロムは使用可能な金属として言及されている。6価クロムは亜鉛表面への所望皮膜形成の妨害になると想われており、6価クロムの使用は特に排除されている。

通常の亜鉛合金には実質的にアルミニウムが含まれておらず、また通常のアルミニウム合金には実質的に亜鉛が含まれていない。しかし、最近、亜鉛とアルミニウムを実質量含有する亜鉛アルミニウム合金が開発された。典型的な亜鉛アルミニウム合金は9.7%亜鉛および3%アルミニウムから30%アルミニウムまでのものである。この種の合金で特に典型的なものは5%アルミニウム-9.5%亜鉛、および5.5%アルミニウム-4.5%亜鉛である。溶融浸漬亜鉛めっき鋼やその他のめっき鋼の製造において、これらの亜鉛アルミ

## 特開平1-283386(3)

ニウム合金と通常の亜鉛および亜鉛合金とを同一线で製造することができる。両者の表面に対して有効性が高い処理法を提供し、例えば亜鉛または亜鉛アルミニウム合金がめっきされた鋼帶を同一処理ラインで処理できることが望まれる。しかし、現存の方法および粗成物はいずれもこの要請を満足することができなかつた。

## (課題を解決するための手段)

本発明に係るアルカリ性水溶液は、亜鉛またはアルミニウムに皮膜を形成するに適した濃度の6価クロムと、3価クロムと、少なくとも20 ppmの3価クロムを溶液中に溶解保持するための錯化剤を少なくとも一種類以上含有するものである。溶液のpHは通常1.2以上である。錯化剤が存在しない場合は溶解3価クロムの飽和値は1 ppmのオーダーである。したがって、本発明における溶解3価クロムの量は、例えば英国特許第4 41088号よりもかなり高い。

6価クロムは適切な可溶性クロム酸塩の形態で添加すればよいが、アルカリ金属クロム酸塩の

形態で添加することが好ましい。

6価クロムの濃度が低すぎると、皮膜が形成されないかあるいは皮膜による防食が不十分になる。一般に濃度は少なくとも8 ppmである必要がある。次に、濃度が高すぎると、溶液の支配条件では、溶液が金属と反応して保護皮膜を形成するより溶液は優先して金属を不働態化する作用が表われる。一般には濃度は75 ppm以下とするべきであり、好ましくは1.5から60 ppmの範囲で最良の結果が得られる。

3価クロムは適切な可溶性3価クロム化合物の形態で添加すればよいが、一般には3価クロム塩の形態で添加される。得られた皮膜は通常水洗されるが、腐食問題を起こさない陰イオンの塩を使用することが好ましい。3価クロムの塩は好ましくは、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩および酢酸塩から選択される。ハロゲン化物、特に塩化物は使用するべきではない。炭酸塩は使用してもよいが、酸性溶液に添加し、その後にアルカリを添加するべきである。

- 7 -

3価クロムを3価クロム化合物として添加するかわりに、6価クロムを処理に必要量以上に添加し、過剰の6価クロムを還元して所定量の3価クロムと6価クロムの混合物を生成させることにより処理溶液を作ることも可能である。この還元は通常酸性条件下で実施する必要があるので、アルカリは還元の後に添加してpHを調整する。還元は、例えば、通常溶液に適当な有機還元剤を添加する公知の方法で行なわれる。3価クロムの濃度が30 ppmよりも低いと、皮膜の生成速度が遅くて不充分であるので、実操業では一般に50 ppm以上の濃度とすべきである。通常の濃度は50 ppmを越え、例えば100-500 ppmである。濃度をより高く、例えば700 ppmに増加させる利点は一般にはない。

溶液のpHは1.2を越えないと処理速度が遅くなるために、pHは1.2以上とする必要がある。実操業では溶液のpHは通常少なくとも1.2.5である。適切な非妨害性アルカリを添加することによってこの高いpHを得ることができ

- 8 -

る。ケイ酸ナトリウムはある種の金属表面、特にアルミニウム表面を不働態化して処理を妨害する。リン酸ナトリウムは併用可能であるが、高価になる。炭酸ナトリウムは若干のアルカリには使用可能であるが、それだけではpHを充分に高くすることはできない。したがって、好ましいアルカリは水酸化カリウムまたは、特に水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物である。この量は一般には10 g/l以上、80 g/l以下である。添加量が多すぎると溶液は亜鉛およびアルミニウム表面に皮膜を形成するよりもこれら表面を激しく侵食する。

3価クロムを溶液中に適当量溶解させるために錯化剤を使用することができるが、このような錯化剤の種類は多い。しかしながら、錯化剤の一部または全部が水酸基およびカルボキシル基の両方を含む有機化合物であると、最良の結果が得られる。このような化合物の一つはクエン酸であるが、本発明で使用する好ましい化合物はヘブトン酸およびグルコン酸であり、これらは通常そのナ

トリウム塩の形態で添加する。

他の好ましい形態の錆化剤はアミンカルボン酸形態であり、これは通常オキシカルボン酸形態と組み合わせられる。アミンカルボン酸形態で含有させると処理効率が増大して、侵食がより均一になり、またより均質な保護皮膜が形成される。この形態の好ましい錆化剤はニトリロ三酢酸およびエチレンジアミン四酢酸(NTAおよびEDTA)である。これらの錆化剤はナトリウム塩として添加することが好ましい。

錆化剤の合計量は所定量の3倍クロムを溶液中に導存させるのに充分な量でなければならないが、通常は過剰に存在させる。オキシカルボン酸錆化剤の量は理論量を越えることが好ましく、一般には0.2ないし10g/lの範囲内にある。アミンカルボン酸の場合は、適切な量は0.5ないし10g/lである。なお、これらの濃度はナトリウム塩としての量である。

水溶液の調整は、個々の成分を水に溶解して行なうことができるが、3倍クロム化合物、6倍

#### 特開平1-283386(4)

クロム化合物および1種以上の錆化剤を含有する原液を水に希釈してもよい。又アルカリはこの濃縮物(原液)に含有させるかもしれません別途添加することができる。適切な原液の固形含有量は15ないし40%であり、典型的には25ないし35%である。原液は実験の処理液について記述したと同じ割合で活性成分を含有してもよい。この場合は、適当量の水で希釈するだけで実験の処理液を作ることができる。

本発明は、亜鉛、アルミニウムまたはこれらの中のいずれか一方もしくは両方の合金、特に亜鉛アルミニウム合金、である金属の表面に保護皮膜を形成するに類似し、この表面を既述の水溶液と接触させることによる保護皮膜形成方法を含む。本発明は、例えば亜鉛のように、1種の金属表面上に本発明方法を実施することができるが、異種の金属表面を同時にあるいは逐次処理する場合、例えば亜鉛と亜鉛アルミニウム合金の両方を同時に、あるいは通常は逐次処理する場合に特別の価値がある。したがって、溶融亜鉛めっき鋼板あるいは

- 11 -

亜鉛アルミニウム合金めっき鋼板を処理する場合に、意図的に使用溶液の濃度及び各成分含有量を変えなくともよい。

接触はスプレーまたは浸漬で実施される。接触時間は通常非常に短く、例えば15秒でよいが、3倍クロム濃度または温度が比較的低いときは例えば1分以下より長時間の接触を行なってもよい。溶液の温度は通常70°C未満であり、一般に40ないし60°Cの範囲である。処理前の金属の温度は30ないし50°Cであり、しばしばおよそ40°Cである。

一般に、皮膜は通常スプレー法で水洗される。好ましくは次にクロメート溶液で後処理する。後処理液としては英國特許第1084478号に記載のものが好ましい。次に、乾燥を行なう。

皮膜の耐食性は良好であるので、皮膜のままでもよいが、通常塗装下地として使用される。塗料は従来の無色用のものあるいは着色用のものでよい。

- 12 -

#### (実施例)

##### 実施例 1

水酸化ナトリウム	70	g/l
Cr(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	2	g/l
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.2	g/l
NTA·H <sub>2</sub> O	5	g/l
ヘプトン酸ナトリウム	2	g/l

からなる実験の処理に使用する組成物を調製した。

上記組成物を溶融亜鉛めっき又は亜鉛アルミニウム合金(5%アルミニウム、95%亜鉛)めっきを施した鋼板に、50°Cで15秒間スプレー法で適用した。皮膜をスプレー水洗し、そして乾燥した。次に、エポキシアライマーとシリコン系ポリエステル上塗り塗料で塗装を行なった。塗装板をASTM-B117に従い1500時間塩水噴霧して試験した結果クロスカット部からの塗膜剥離は1mm未満であった。

##### 実施例 2

Cr(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	114	g/l
--	-----	-----

特開平1-283386(5)

K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3	g/l
MTA-Na <sub>2</sub>	75	g/l
ヘブトン酸ナトリウム	25	g/l
NaOH	110	g/l
H <sub>2</sub> O	1000	部にする量

から原液を作った。

この原液を15g/lの割合で水に希釈し、

NaOHを15g/lの割合で添加して処理液を調製した。

(発明の効果)

本発明法は、溶融浸漬亜鉛めっき鋼やその他のめっき鋼の製造において、これらの亜鉛アルミニウム合金と通常の亜鉛および亜鉛合金の両種の表面に対して有効性が高いために、例えば亜鉛または亜鉛アルミニウム合金がめっきされた鋼帯を同一処理ラインで処理できる。

特許出願人 ブレント ケミカルス インターナショナル  
ピーエルシー

特許出願代理人 弁理士 村井 卓雄